

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(29) 53

(11)Publication number : 05-184895

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

B01F 3/08

(21)Application number : 04-024573

(71)Applicant : SEKISUI FINE CHEM KK

(22)Date of filing : 14.01.1992

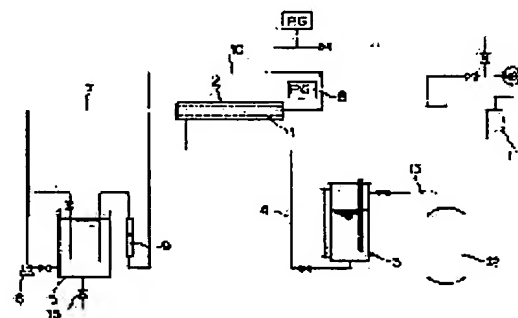
(72)Inventor : OTSUKA YUKIO

## (54) PRODUCTION OF EMULSION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce an emulsion with the diameters of the micelles in the dispersed phase uniformized even when the micelle is relatively large and the concn. is high.

CONSTITUTION: A liq. to constitute a dispersed phase is passed through a microporous membrane 1 having micropores and formed into a liq. to constitute a continuous phase to produce an emulsion. In this case, 100-150% of the absolute minimum of the surfactant is added to the continuous phase to stabilize the emulsion which is being successively formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2620013

[Date of registration] 11.03.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-184895

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 F 3/08

識別記号

庁内整理番号

A 9260-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-24573

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000198798

積水ファインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 大塚 有喜男

京都府宇治市南陵町1丁目1-71

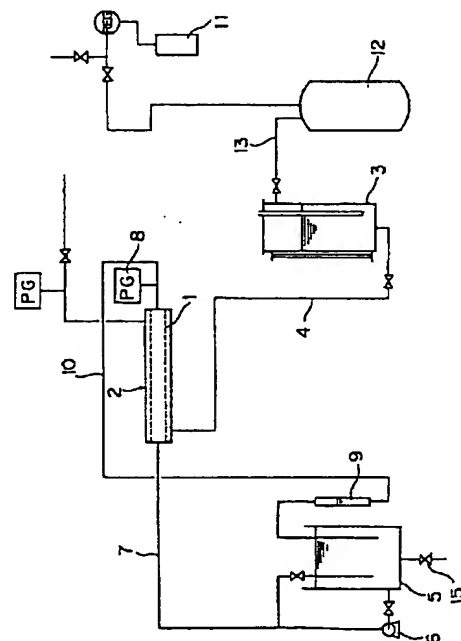
(74)代理人 弁理士 大西 浩

(54)【発明の名称】 エマルジョンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 分散相粒子の粒径が均一なエマルジョンを製造する。

【構成】 分散相となるべき液体を、細孔を有するマイクロ多孔膜体1を通し連続相となる液体中に圧入することによってしてエマルジョンを製造する。ここで、順次生成するエマルジョンを安定化させるために必要な最小限量の100～150%量の界面活性剤を連続相中に加える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】分散相となるべき液体を、細孔を有するマイクロ多孔膜体を通し連続相となる液体中に圧入することによりエマルジョンを製造する方法において、順次生成するエマルジョンを安定化させるために必要な最小限量の100～150%量の界面活性剤を該連続相に加えることを特徴とするエマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、O/W型、W/O型など各種のエマルジョンの製造方法に関し、より詳しくは粒径の均一なエマルジョンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】均一な粒径の分散相粒子を有するエマルジョンの製造方法として、特開平2-95433号公報には、分散相となる液体を、均一な孔径の微細孔を有するマイクロ多孔膜体を通して連続相となる液体中に圧入することにより、該分散相を微粒子として該連続相中に分散させる方法が開示されている。この公報に記載の方法によれば分散相粒子の粒径が比較的均一なエマルジョンを得ることができる。

【0003】例えば、図1に示したようなエマルジョンの製造装置を使用し、上記公報に記載の方法に従ってエマルジョンを製造する場合には、以下のように行う。まず、均一な細孔径を有し、かつ分散相よりも連続相に濡れやすいマイクロ多孔膜体1を、MPGモジュール2に装着する。連続相は、連続相循環槽5からポンプ6を備えたライン7を経て、MPGモジュール2内のマイクロ多孔膜体1の内側に入り、圧力計8および流量計9を備えたライン10を経て循環している。分散相は、窒素ポンプ11、圧力タンク12を備えたライン13からの圧力を受け、分散相タンク3からライン4を経てMPGモジュール2内に入り、マイクロ多孔膜体1の外側から内側へ押し出されることで連続相が循環するマイクロ多孔膜体1内部へ圧入される。上記のように分散相が連続相中に圧入されると、分散相粒子が連続相中に分散したエマルジョンが形成され始め、このエマルジョンはライン10を通じて連続相循環槽5に入る。製造開始当初ではエマルジョンの濃度は低い、連続相とともに上記循環経路（連続相循環槽5-ライン7-マイクロ多孔膜体1の内部-ライン10）を繰り返し循環する間に次第に濃度が高くなり、やがては所望の濃度に到達する。製造されたエマルジョンは、連続相循環槽5から抜き出し口15を経て取り出される。

【0004】上記方法によってエマルジョンを製造すると、分散相粒子の粒径が比較的小さい場合、あるいはエマルジョンの濃度が比較的低い場合には、粒径分布が狭く、粒径が均一なエマルジョンが得られる。しかしながら、該粒径が比較的大きいエマルジョン、または該粒径が小さくても濃度の高いエマルジョンを製造する場合に

は、粒径分布の狭いエマルジョンを安定して得ることができないという欠点があることがわかった。この理由は、上記方法においては、生成した分散相粒子が連続相の上記循環経路内で常に剪断力を受けているため、循環中に、この剪断力によって分散相粒子が再度分裂することがあるためと思われる。分散相粒子の粒径が大きいエマルジョンおよび長時間運転を必要とする濃度が高いエマルジョンを得たい場合には、その影響を受けやすいので、マイクロ多孔膜体1表面で生成した分散相粒子（以下、1次粒子という）がさらに分裂することにより生じるより微細な分散相粒子（以下、2次粒子という）が生じやすくなると推測される。

【0005】分散相粒子の粒径およびエマルジョンの濃度は、エマルジョンに要求される性質およびエマルジョンの用途によって様々である。該粒径およびエマルジョンの濃度は、広い範囲で要求されており、経済的理由から特に工業的な製品を製造する場合には濃度が高いものが要求され、しかも粒径が均一であるエマルジョンが要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分散相粒子の粒径が比較的大きい場合、およびエマルジョンの濃度が高い場合においても、分散相粒子の粒径が均一なエマルジョンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記公報記載の方法について検討した結果、界面活性剤が上記1次粒子を安定化をさせるために必要な最低限量よりもかなり過剰に分散相中に存在する場合に、上記剪断力による2次粒子が多く発生することがわかった。そして、上記最低限量より過剰な界面活性剤が分散相中になく状態、すなわち分散相中にフリーの界面活性剤が存在しない状態においては、1次粒子に上記剪断力が働いてもその分裂が起りにくく、2次粒子が生じにくいことがわかった。

【0008】本発明のエマルジョンの製造方法は、分散相となるべき液体を、細孔を有するマイクロ多孔膜体を通し連続相となる液体中に圧入することによりエマルジョンを製造する方法において、順次生成するエマルジョンを安定化させるために必要な最小限量の100～150%量の界面活性剤を該連続相に加えることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。

【0010】本発明は図1の装置を用いて実施することができ、この装置において、連続相および分散相の循環経路は、上述の従来技術と同様である。

【0011】本発明に使用する界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および非イオン界面活性剤のいずれをも使用し得る。

【0012】アニオン界面活性剤としては、例えば、ア

ルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルスルフォカルボン酸塩等が挙げられる。

【0013】カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウム塩、アルキルベンジルアンモニウム塩、ベタイン、イミダゾリウムベタイン、レシチン等が挙げられる。

【0014】非イオン界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0015】本発明において、界面活性剤の上記1次粒子を安定化させるために必要な最低限量は、実験データ

を解析し得られた結果から以下のようにして求められる。

【0016】連続相に分散している分散相粒子の総表面積 $S_t$ を求め、これを、界面活性剤1分子が分散相粒子に配位したときに分散相粒子の表面で占める面積（以下、界面活性剤配位面積という） $f$ で割ることにより、必要な界面活性剤の分子数 $N$ が求められる。この分子数 $N$ をアボガドロ数（ $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ）で割ることによって必要な界面活性剤のモル数が求められるので、このモル数に界面活性剤の分子量をかけると必要な界面活性剤の重量（g）が求められる。具体的には、下式【I】のようになる。

【0017】

【数1】

$$\text{界面活性剤重量 (g)} = \frac{\text{分散相粒子の総表面積 } S_t}{\text{界面活性剤配位面積 } f} \times \frac{1}{6.022 \times 10^{23}} \times \text{界面活性剤の分子量} \quad \text{【I】}$$

【0018】連続相に分散させる分散相粒子の総表面積 $S_t$ は（分散相粒子1個の表面積 $S_1 \times$ 総分散相粒子数 $n$ ）で求められる。

【0019】総分散相粒子数 $n$ は（分散相粒子の全体積 $V \div$ 分散相粒子1個の体積 $V_1$ ）で求められ、分散相粒

子の全体積 $V$ は（分散相の重量 $w \div$ 分散相の比重 $d$ ）で求められる。すなわち、

【0020】

【数2】

$$\begin{aligned} S_t &= \text{分散相粒子1個の表面積 } S_1 \times \text{総分散相粒子数 } n \\ &= \text{分散相粒子1個の表面積 } S_1 \times \frac{\text{分散相粒子の全体積 } V}{\text{分散相粒子1個の体積 } V_1} \quad \text{【II】} \end{aligned}$$

【0021】上記 $V$ の単位は $\text{ml}$ であるのでこれを立方オングストロームに換算し、分散相の粒径を $D$ オングストロームとすると、上記式【II】は、下記式【II】'と

なる。

【0022】

【数3】

$$S_t = 4\pi \left( \frac{D}{2} \right)^2 \times \frac{\frac{\text{分散相の重量 } W}{\text{分散相の比重 } d} \times 10^{24}}{\frac{4}{3}\pi \left( \frac{D}{2} \right)^3}$$

$$= \frac{6 \times \text{分散相の重量 } W \times 10^{24}}{D \times \text{分散相の比重 } d} \quad \text{【II】'}$$

【0023】この式【II】'を上記式【I】に代入し、整理すると以下のようになり、下記式【I】'が得られる。

【0024】

【数4】

$$\text{界面活性剤重量 (g)} = \frac{\text{分散相の重量 } W \times 60}{\text{分散相の粒径 } D \times \text{分散相の比重 } d} \times \frac{1}{f} \times \text{界面活性剤の分子量} \quad \text{【I】'}$$

【0025】界面活性剤配位面積 $f$ は、界面活性剤の種類により異なるが、ほぼ20～50平方オングストロームの範囲にある。

【0026】界面活性剤は、上記計算によって求められ

る最低限量の100～150%の範囲で連続相に添加される。つまり、連続相中に分散相を圧入して順次生成するエマルジョン中の分散相粒子の粒径と分散相粒子の総重量を測定し、上記式【I】'から該最低限量が算出さ

れるので、その100～150%の量が連続相中に含有されるように界面活性剤を順次連続相に添加する。特に好ましい範囲は100～130%である。上記最低限量の150%を超えて添加すると、2次粒子が発生する恐れがある。

【0027】上記界面活性剤は、図1の装置において、通常は定量ポンプ（図示しない）によって連続相循環槽5内の連続相に加えられる。界面活性剤の添加方法は、エマルジョンの製造中を通して常に一定量で連続して連続相に加える連続添加方式、および界面活性剤の全量を数回分に分割し、エマルジョンの製造開始前および製造中に数回に分けて間欠的に添加する分割添加方式のどちらでも選択し得る。分割添加方式の場合には、全量の5%程度を製造開始前に連続相に添加し、残りは生成するエマルジョンの濃度に比例して添加するのが好ましい。分割添加方式で行う場合に、例えば、2分割など分割の回数が粗いと得られるエマルジョンの粒径が均一でなくなる場合があるので、分割回数は多い程好ましい。

$$W = \frac{300 \times 60}{7 \times 10^4 \times 1.02} \times \frac{1}{30} \times \frac{1}{6.022} \times 348 = 0.486$$

【0030】となるので、DBSの添加量を0.503 gとし、これを水100 gに溶解して水溶液とした。

【0031】連続相循環槽5に水3000 gを入れ、分散相タンク3に該混合物300 gをいれた後、連続相を流速3 m/secで循環させ、分散相のフラックスが3 g/cm<sup>2</sup>・hrとなるように分散相に圧力0.40 kg/cm<sup>2</sup>をかけてエマルジョンの製造を開始した。同時に定量ポンプ（図示しない）を用いて、DBS水溶液を50 ml/hrにて連続相循環槽5に添加した。このときの分散相の連続相への圧入速度および界面活性剤の連続相への添加速度は、下記表1のとおりであった。

【0032】

【表1】

分散相の連続相への圧入速度 (g/hr)	150
界面活性剤の添加速度 (g/hr)	0.3

【0033】2時間後、分散相300 gを含んだエマルジョン3400 gが得られた。

【0034】得られたエマルジョンの平均粒径は7.09 μ、粒径分布の標準偏差は1.50、CV値（CV値＝標準偏差／平均粒径）は21.2%であった。

【0035】上記で得られたエマルジョンを内容積5リットルのセパラブルフラスコに入れ、穏やかに攪拌しながら80℃で5時間重合反応させ、さらに90℃で5時間加熱して重合反応を終了させた。重合後、得られたポリマーを洗浄し乾燥させた。図2は得られたポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。図2から、2次粒子がほとんどないことがわかる。

【0028】

【実施例】

（実施例1）図1の装置を用いて、O/W型エマルジョンを製造した。マイクロ多孔膜体2として、無機質マイクロ多孔膜体（孔径1.25 μ）を用いた。分散相として、ジビニルベンゼン（ジビニルベンゼン50%、エチルビニルベンゼン50%を含有する市販品）50重量部、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート49重量部、および重合触媒として過酸化ベンゾイル1重量部よりなる混合物300 gを用いた。この混合物の比重は1.02である。界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（以下、DBSとする）を用いた。該混合物300 gを粒径7 μに細粒化し、安定化させるのに必要なDBSの量W（g）を上記式【1】'によって計算すると（DBSの分子量：348、DBSの配位面積：30平方オングストローム）、

【0029】

【数5】

【0036】（比較例1）DBS0.503 g全量を、エマルジョン製造開始前に水3000 gに溶解し、連続相循環槽5に入れたこと以外は実施例1と同様に行い、分散相300 gを含んだエマルジョン3300 gが得られた。得られたエマルジョンの平均粒径は5.17 μ、粒径分布の標準偏差は1.99、CV値は38.5%であった。

【0037】上記で得られたエマルジョンを実施例1と同様にして重合した。図3は得られたポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。図2と比較して、2次粒子が多いことがわかる。

【0038】（実施例2）マイクロ多孔膜体2として無機質マイクロ多孔膜体（孔径2.24 μ）を用い、実施例1で用いた分散相を実施例1と同量用いて、粒径12.0 μのエマルジョンを製造した。界面活性剤は実施例1と同じDBSを用いた。粒径12.0 μのエマルジョンを安定化させるのに必要なDBSの重量は、実施例1と同様に計算すると、0.283 gとなる。この量の1.05倍量の0.297 gを水105 gに溶解し、水溶液とした。このDBS水溶液5 gを水2595 gとともに連続相循環槽5に入れた。分散相タンク3に分散相となる混合物300 gを入れた後、連続相を流速2.7 m/secで循環させ、分散相のフラックスが2.7 g/cm<sup>2</sup>・hrとなるように分散相に圧力0.043 kg/cm<sup>2</sup>をかけてエマルジョンの製造を始めた。同時に定量ポンプ（図示しない）を用いて、残りのDBS水溶液を50 ml/hrにて連続相循環槽5に添加した。

【0039】2時間後、分散相300 gを含んだエマルジョン3000 gが得られた。

【0040】得られたエマルジョンの分散相粒子の平均粒径は12.1 $\mu$ 、粒径分布の標準偏差は3.90、CV値は32.3%であった。

【0041】上記で得られたエマルジョンを実施例1と同様にして重合した。図4は得られたポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。図4から、2次粒子がほとんどないことがわかる。

【0042】（比較例2）DBS0.347gをエマルジョン製造開始前に水2700gに溶解し、連続相循環槽5に入れたこと以外は、実施例2と同様に行い、分散相300gを含んだエマルジョン3000gが得られた。得られたエマルジョンの分散相粒子の平均粒径は6.73 $\mu$ 、粒径分布の標準偏差は4.63、CV値は68.8%であった。

【0043】上記で得られたエマルジョンを実施例1と同様にして重合した。図5は得られたポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。図4と比較して、2次粒子が多いことがわかる。

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、分散相粒子の粒径が比較的大きい場合またはエマルジョンの濃度が相当高い場合でも、分散相粒子が分割することがなく、

分散相粒子の粒径が均一なエマルジョンを製造することができる。

【0045】本発明の製造方法は、均一な粒径が要求される様々なエマルジョンを製造する産業に用いることができ、例えば、高分子エマルジョンの製造、均一粒子トナーの製造、高濃度油脂エマルジョンの製造などあらゆる分野において用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用されるエマルジョン製造装置の概略図である。

【図2】実施例1で製造したエマルジョンを重合して得たポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】比較例1で製造したエマルジョンを重合して得たポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

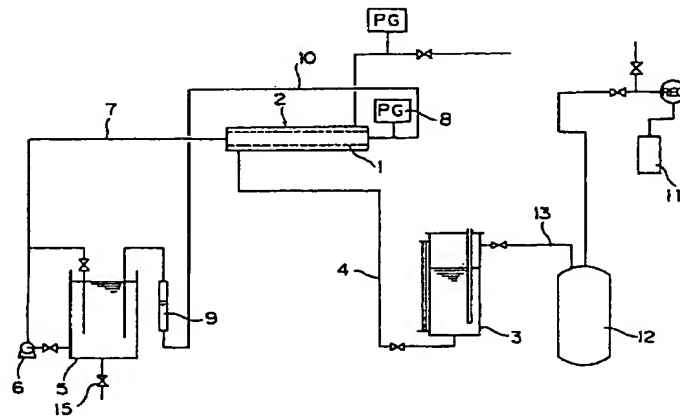
【図4】実施例2で製造したエマルジョンを重合して得たポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】比較例2で製造したエマルジョンを重合して得たポリマーの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

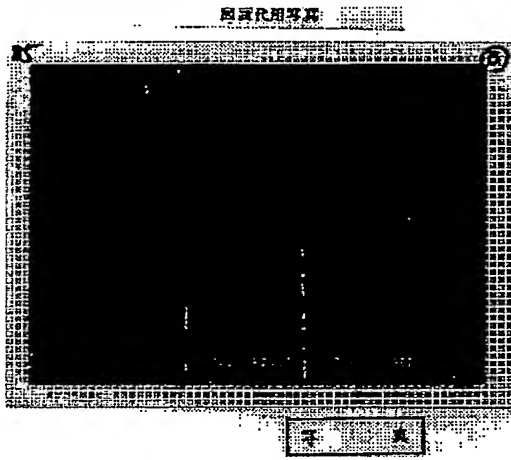
【符号の説明】

- 1 ミクロ多孔膜体
- 3 分散相タンク
- 5 連続相循環槽

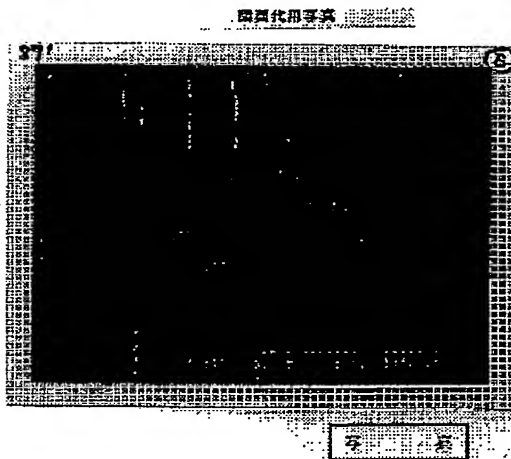
【図1】



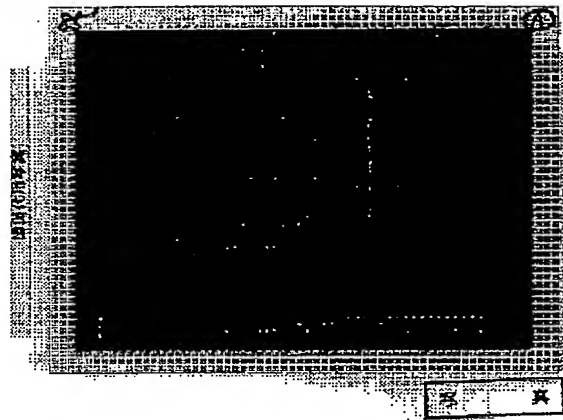
【图2】



【图4】



【图3】



【图5】

